

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-268182

(43)Date of publication of application : 18.09.2002

(51)Int.Cl.

G03C 1/498

(21)Application number : 2001-070244

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 13.03.2001

(72)Inventor : FUKUSAKA KIYOSHI
IWAMOTO RYOHEI
MIURA AKIO

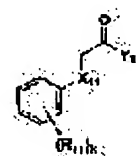
(54) HEAT DEVELOPABLE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL AND IMAGE FORMING METHOD FOR THE SAME

(57)Abstract:

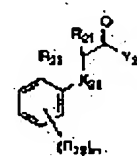
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat developable photographic sensitive material having high sensitivity, low fog density, good shelf stability and good image stability and excellent in silver tone and to provide an image forming method for the material.

SOLUTION: The heat developable photographic sensitive material contains at least one of compounds of formulae (1-1), (1-2), (1-3), (1-4), (1-5) and (1-6).

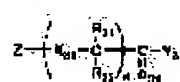
—式(1-1)—



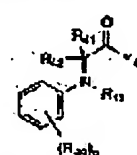
—式(1-2)—



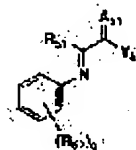
—式(1-3)—



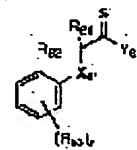
—式(1-4)—



—式(1-5)—



—式(1-6)—



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-268182
(P2002-268182A)

(43)公開日 平成14年9月18日(2002.9.18)

(51)Int.Cl.⁷

G 0 3 C 1/498

識別記号

5 0 4

5 0 2

F I

G 0 3 C 1/498

テ-マコト*(参考)

5 0 4 2 H 1 2 3

5 0 2

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 31 頁)

(21)出願番号 特願2001-70244(P2001-70244)

(22)出願日 平成13年3月13日(2001.3.13)

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 福坂 潔

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72)発明者 岩本 良平

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72)発明者 三浦 紀生

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

Fターム(参考) 2H123 AB00 AB03 AB23 BB00 BB27

BB28 BB31 CB00 CB03

(54)【発明の名称】 熱現像写真感光材料とその画像形成方法

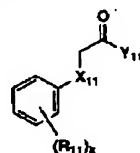
(57)【要約】

【課題】 本発明の目的は、高感度でカブリ濃度が低く、保存安定性、画像安定性が良好で、かつ銀色調に優れた熱現像写真感光材料及びその画像形成方法を提供することにある。

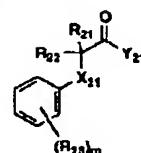
【解決手段】 下記一般式(1-1)、(1-2)、(1-3)、(1-4)、(1-5)及び(1-6)から選ばれる化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする熱現像写真感光材料。

【化1】

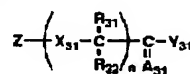
一般式(1-1)



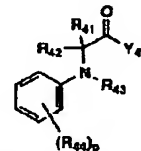
一般式(1-2)



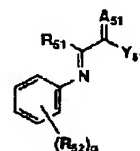
一般式(1-3)



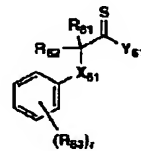
一般式(1-4)



一般式(1-5)



一般式(1-6)

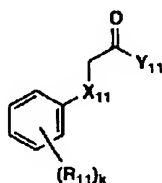


【特許請求の範囲】

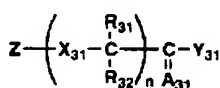
【請求項 1】 下記一般式 (1-1)、(1-2)、(1-3)、(1-4)、(1-5) 及び (1-6) から選ばれる化合物の少なくとも 1 種を含有することを特徴とする熱現像写真感光材料。

【化 1】

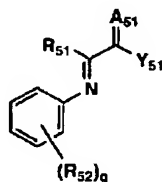
一般式(1-1)



一般式(1-3)



一般式(1-5)

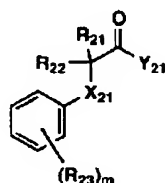


〔一般式 (1-1) において、Y₁₁ は OH、SH、NH₂、S-M' 又は O-M' を表し、M' は金属イオンを表す。X₁₁ は O 又は S を表し、k は 1~5 の整数を表す。R₁₁ はシクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、アルキルスルホニル基、ウレイド基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子、ヒドラジノ基、ヘテロ環基、又は R₁₁ の結合したベンゼン環と縮合した環状構造を形成するのに必要な非金属原子群を表す。k が 2~5 の整数の場合、R₁₁ は同じでも異なっても良い。〕

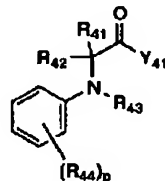
〔一般式 (1-2) において、Y₂₁ は OH、SH、NH₂、S-M' 又は O-M' を表し、M' は金属イオンを表す。X₂₁ は O 又は S を表し、m は 1~5 の整数を表す。R₂₁、R₂₂ 及び R₂₃ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子又は置換基を表す。m が 2~5 の整数の場合、R₂₃ は同じでも異なっても良い。但し、R₂₁ と R₂₂ が同時に水素原子であることは無い。〕

〔一般式 (1-3) において、R₃₁ 及び R₃₂ は各々独立

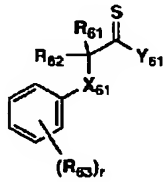
一般式(1-2)



一般式(1-4)



一般式(1-6)



10

に水素原子、ハロゲン原子又は置換基を表し、X₃₁ 及び A₃₁ は O 又は S を表し、n は 0 又は 1 を表し、Z はヘテロ環を表す。Y₃₁ は OH、SH、NH₂、S-M' 又は O-M' を表し、M' は金属イオンを表す。〕

〔一般式 (1-4) において、R₄₁、R₄₂、R₄₃ 及び R₄₄ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子又は置換基を表し、p は 0~5 の整数を表す。Y₄₁ は OH、SH、NH₂、S-M' 又は O-M' を表し、M' は金属イオンを表す。p が 2~5 の整数の場合、R₄₄ は同じでも異なっても良く、各々互いに結合して環状構造を形成しても良い。〕

〔一般式 (1-5) において、R₅₁ 及び R₅₂ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子又は置換基を表し、q は 0~5 の整数を表す。A₅₁ は O 又は S を表し、Y₅₁ は OH、SH、NH₂、S-M' 又は O-M' を表し、M' は金属イオンを表す。q が 2~5 の整数の場合、R₅₂ は同じでも異なっても良く、各々互いに結合して環状構造を形成しても良い。〕

20

〔一般式 (1-6) において、R₆₁、R₆₂ 及び R₆₃ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子又は置換基を表し、r は 0~5 の整数を表す。X₆₁ は O、S 又は NR₆₄ を表し、R₆₄ は水素原子又は置換基を表す。Y₆₁ は OH、SH、NH₂、S-M' 又は O-M' を表し、M' は金属イオンを表す。r が 2~5 の整数の場合、R₆₃ は同じでも異なっても良く、各々互いに結合して環状構造を形成しても良い。〕

【請求項 2】 支持体上に有機銀塩、バインダー及び感光性ハロゲン化銀を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の熱現像写真感光材料。

30

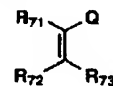
【請求項 3】 支持体上に有機銀塩、バインダー及び感光性ハロゲン化銀を含有する感光性層を有する熱現像写真感光材料において、該感光性層の少なくとも 1 層が、前記一般式 (1-1)、(1-2)、(1-3)、(1-4)、(1-5) 及び (1-6) から選ばれる化合物の少なくとも 1 種を含有することを特徴とする熱現像写真感光材料。

【請求項 4】 ヒドラジン誘導体又は下記一般式 (2) で表される化合物を含有することを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の熱現像写真感光材料。

40

【化 2】

一般式(2)



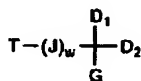
〔式中、R₇₁、R₇₂ 及び R₇₃ は各々独立に水素原子又は置換基を表し、Q は置換基を表す。R₇₁ と Q、R₇₁ と R₇₂、R₇₂ と R₇₃ 及び R₇₃ と Q は、各々互いに結合して環状構造を形成していても良い。〕

【請求項 5】 下記一般式 (3) で表される化合物を含

有することを特徴とする請求項2～4のいずれか1項に記載の熱現像写真感光材料。

【化3】

一般式(3)



〔式中、D₁及びD₂はハロゲン原子を表し、Gは水素原子、ハロゲン原子又は置換基を表す。Jは2価の連結基を表し、wは0又は1を表す。Tはアルキル基、アリール基又はヘテロ環を表す。〕

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項に記載の熱現像写真感光材料に、レーザー光源を用いて露光を与えた後、80～250℃で熱現像処理を施すことを特徴とする熱現像写真感光材料の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、加熱により画像を形成する熱現像写真感光材料及びその画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】熱現像処理法により写真画像を形成する熱現像写真感光材料（以下、熱現像感光材料、あるいは単に感光材料ともいう）、あるいは銀塩光熱写真ドライイメージング材料は、例えば、米国特許第3,152,904号、同第3,457,075号、あるいはD. モーガン（Morgan）による「ドライシルバ写真技術（Dry Silver Photographic Material）」、又はD. H. クロスタベル（Klosterboer）による「熱によって処理される銀システム（Thermally Processed Silver Systems）」（イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ（Imaging Processes and Materials）Nebllette 第8版、スタージ（Sturge）、V. ウォールワース（Walworth）、A. シェップ（Shepp）編集、第279頁、1989年）等に開示されている。

【0003】このような熱現像感光材料は、還元可能な銀源（例えば、有機銀塩）、触媒活性量の光触媒（例えば、ハロゲン化銀粒子）及び還元剤を、通常（有機）バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している。熱現像感光材料は、常温では安定であるが、露光後、高温（例えば、80℃以上）に加熱した場合に、還元可能な銀源（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は、露光で発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は、黒色画像を提供し、これは非露光領域と対称をなし、画像の形成がなされる。

【0004】この画像形成の際、カブリの発生を制御する目的で、種々のカブリ防止剤が感光材料中に必要に応じて用いられている。

【0005】従来より、カブリ防止剤としては、例えば、2-（4-クロロベンゾイル）安息香酸、ベンズトリアゾール、テトラクロロフタル酸などが用いられてきたが、熱現像感光材料においては、上記カブリ防止剤の多くは、カブリ防止機能が低く、更なる技術開発が求められていた。これらを解決する方法として、これまで各種のポリハロゲン化合物が開示されており、例えば、米国特許第3,874,946号、同第4,452,885号、同第4,546,075号、同第4,756,999号、同第5,340,712号、欧州特許第605,981A1号、同第622,666A1号、同第631,176A1号、特公昭54-165号、特開昭59-90842号、同61-129642号、同62-129845号、特開平6-202268号、同6-208193号、同6-340611号、同7-2781号、同7-5621号、同9-160164号、同9-244178号、同9-258367号、同9-265150号、同9-281640号、同9-319022号、同10-171063号等に開示されている。また、米国特許第5,686,228号では、カブリ防止剤として、プロペンニトリル化合物が記載されており、米国特許第6,083,681号には、銀と錯体を形成する化合物を用いることにより、熱現像感光材料の生保存性、画像保存性を改善する方法が開示されている。

【0006】しかしながら、特に、医療用レーザーイメージャー用の熱現像感光材料、あるいは硬調化剤を含有し、600～800nmに発振波長を有する印刷用イメージセッターの出力用の熱現像感光材料に、上記記載の各カブリ防止剤を適用した場合、画像保存性及び銀色調として決して満足できるレベルにはなく、更なる改良が切望されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の課題を鑑みなされたものであり、その目的は、高感度でカブリ濃度が低く、保存安定性、画像安定性が良好で、かつ銀色調に優れた熱現像写真感光材料及びその画像形成方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、以下の構成により達成された。

【0009】1. 前記一般式（1-1）、（1-2）、（1-3）、（1-4）、（1-5）及び（1-6）から選ばれる化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする熱現像写真感光材料。

【0010】2. 支持体上に有機銀塩、バインダー及び感光性ハロゲン化銀を含有することを特徴とする前記1項に記載の熱現像写真感光材料。

【0011】3. 支持体上に有機銀塩、バインダー及び感光性ハロゲン化銀を含有する感光性層を有する熱現像写真感光材料において、該感光性層の少なくとも1層が、前記一般式(1-1)、(1-2)、(1-3)、(1-4)、(1-5)及び(1-6)から選ばれる化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする熱現像写真感光材料。

【0012】4. ヒドラジン誘導体又は前記一般式(2)で表される化合物を含有することを特徴とする前記2又は3項に記載の熱現像写真感光材料。

【0013】5. 前記一般式(3)で表される化合物を含有することを特徴とする前記2～4項のいずれか1項に記載の熱現像写真感光材料。

【0014】6. 前記1～5項のいずれか1項に記載の熱現像写真感光材料に、レーザー光源を用いて露光を与えた後、80～250℃で熱現像処理を施すことを特徴とする熱現像写真感光材料の画像形成方法。

【0015】以下、本発明の詳細について説明する。請求項1、3に係る発明では、熱現像感光材料において、前記一般式(1-1)、(1-2)、(1-3)、(1-4)、(1-5)及び(1-6)から選ばれる化合物の少なくとも1種を含有することが特徴である。

【0016】以下に、一般式(1-1)～(1-6)で表される化合物について説明する。前記一般式(1-1)において、 R_{11} はシクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、アルキルスルホニル基、ウレイド基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子、ヒドラジノ基又はヘテロ環基を表し、好ましくはアリール基、アリールオキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヒドロキシ基又はヘテロ環基であり、更に好ましくはアリール基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基又はヘテロ環基を表すか、又は R_{11} の結合したベンゼン環と縮合した環状構造を形成するのに必要な非金属原子群を表す。特に好ましくは、アリール基、アリールオキシ基又はアルキルチオ基であり、環状構造を形成した場合の好ましい縮合環としては、ナフタレン環、アントラセン環又は1,2-メチレンジオキシベンゼン環である。これらの置換基及び縮合環は、更にハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、i s o-ペンチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、デシル基

等)、シクロアルキル基(例えば、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、カルボキシフェニル基等)基、複素環基(例えば、イミダゾリル基、チアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ピリジル基、ピロリル基、インドリル基、ピリミジニル基等)、アルケニル基(例えば、エチニル-2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基等)、シクロアルケニル基(例えば、1-シクロアルケニル基、2-シクロアルケニル基等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、1-プロピニル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等)、アシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、p-トリルオキシ基等)、ヘテロアリールオキシ基(例えば、2-ピリジルオキシ基、ピロリルオキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、2-ナフチルチオ基等)、ヘテロアリールチオ基(例えば3-チエニルチオ基、3-ピロリルチオ基等)、アラルキル基(例えば、ベンジル基、3-クロロベンジル基等)、カルボキシ基、アシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、アシルオキシカルボニルアミノ基(例えば、アセチルオキシカルボニルアミノ基、ベンゾイルオキシカルボニルアミノ基等)、ウレイド基(例えば、メチルアミノカルボニルアミノ基、フェニルアミノカルボニルアミノ基等)、スルホニルアミノ基(例えば、メタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基等)、アシル基(例えば、アセチル基、ベンゾイル基等)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基等)、カルバモイル基(例えば、カルバモイル基、N,N-ジメチルカルバモイル基、N-モルホリノカルボニル基等)、スルファモイル基(スルファモイル基、N,N-ジメチルスルファモイル基、モルフォリノスルファモイル基等)、トリフルオロメチル基、ヒドロキシ基、スチリル基、ニトロ基、シアノ基、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基等)、アミノ基(例えばアミノ基、N,N-ジメチルアミノ基、N,N-ジエチルアミノ基等)、スルホ基、ホスフォノ基、サルファイト基、スルフィノ基、スルホニルアミノカルボニル基(例えば、メタンスルホニルアミノカルボニル基、エタンスルホニルアミノカルボニル基等)、アシルアミノスルホニル基(例えば、アセトアミドスルホニル基、メトキシアセトアミドスルホニル基等)、アシルアミノカルボニル基(例えば、アセトアミドカルボニル基、メトキシアセトアミドカルボニル基等)、スルフィニルアミノカルボニル基(例えば、メタンスルフィニルアミノカルボニル基、エタンスルフィニルアミノカルボ

ニル基等)等の置換基で置換されていても良い。また、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。

【0017】 k は1～5の整数を表し、 k が2～5の整数の場合、 R_{11} は同じでも異なっても良い。

【0018】 X_{11} は、O又はSを表し、 Y_{11} はOH、 NH_2 、 $S-M'$ 又は $O-M'$ を表し、 M' は金属イオンを表す。金属イオンとしては、例えば、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Ca^{2+} 又は Mg^{2+} などを挙げることができ、好ましくは Na^+ 、 K^+ 又は Li^+ であり、特に好ましくは Na^+ 又は K^+ である。

【0019】前記一般式(1-2)において、 R_{21} 、 R_{22} 及び R_{23} は各々独立に水素原子、ハロゲン原子又は置換基を表し、置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルフィニル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子、ヒドラジノ基、シリル基、ヘテロ環基などが挙げられる。これらの置換基は、更に前記 R_{11} で記載の置換基を有していても良い。

【0020】 m は1～5の整数を表し、 m が2～5の整数である場合、 R_{23} は同じでも異なっても良く、互いに結合して5又は6員環の飽和炭素環、ベンゼン環、ナフト環、複素環等の縮合環を形成していても良い。これらの縮合環は、更に前記 R_{11} で表される置換基を有していても良い。

【0021】 X_{21} はO又はSを表し、 Y_{21} は、前記一般式(1-1)に記載の Y_{11} と同義である。

【0022】前記一般式(1-3)において、 R_{31} 及び R_{32} は各々独立に水素原子、ハロゲン原子又は置換基を表し、置換基としては前記 R_{11} で記載の置換基を挙げることができる。

【0023】 X_{31} 及び A_{31} はO又はSを表し、 Y_{31} は、前記一般式(1-1)に記載の Y_{11} と同義である。 n は0又は1を表す。

【0024】 Z はヘテロ環を表し、ヘテロ環としては、例えば、キノリン環、イソキノリン環、ピリジン環、ピラン環、ピラジン環、ピリミジン環、クマリン環、ベンゾイミダゾール環、ベンズオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾフラン環、インドール環、ピラゾール環又はイミダゾール環などが挙げられ、好ましくはキノ

リン環、イソキノリン環、ピリジン環、ピラン環、ピラジン環、クマリン環、ピラゾール環又はイミダゾール環であり、より好ましくはキノリン環、イソキノリン環、ピリジン環、ピラン環である。これらのヘテロ環は、更に前記 R_{11} で記載の置換基を有していても良い。

【0025】前記一般式(1-4)において、 R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} 及び R_{44} は各々独立に水素原子、ハロゲン原子又は置換基を表し、置換基としては前記 R_{11} で記載の置換基を挙げることができる。

10 【0026】 p は0～5の整数を表し、 p が2～5の整数である場合、 R_{44} は同じでも異なっても良く、互いに結合して5又は6員環の飽和炭素環、ベンゼン環、ナフト環、複素環等の縮合環を形成していても良い。これらの縮合環は、前記 R_{11} で記載の置換基を有していても良い。

20 【0027】 Y_{41} は、前記一般式(1-1)に記載の Y_{11} と同義である。前記一般式(1-5)において、 R_{51} 及び R_{52} は各々独立に水素原子、ハロゲン原子又は置換基を表し、置換基としては前記 R_{11} で記載の置換基を挙げることができる。

【0028】 q は0～5の整数を表し、 q が2～5の整数である場合、 R_{52} は同じでも異なっても良く、互いに結合して5又は6員環の飽和炭素環、ベンゼン環、ナフト環、複素環等の縮合環を形成していても良い。これらの縮合環は、前記 R_{11} で記載の置換基を有していても良い。

【0029】 A_{51} はO又はSを表し、 Y_{51} は、前記一般式(1-1)に記載の Y_{11} と同義である。

30 【0030】前記一般式(1-6)において、 R_{61} 、 R_{62} 及び R_{63} は各々独立に水素原子、ハロゲン原子又は置換基を表し、置換基としては前記 R_{11} で記載の置換基を挙げることができる。

【0031】 r は0～5の整数を表し、 r が2～5の整数である場合、 R_{63} は同じでも異なっても良く、互いに結合して5又は6員環の飽和炭素環、ベンゼン環、ナフト環、複素環等の縮合環を形成していても良い。これらの縮合環は、前記 R_{11} で記載の置換基を有していても良い。

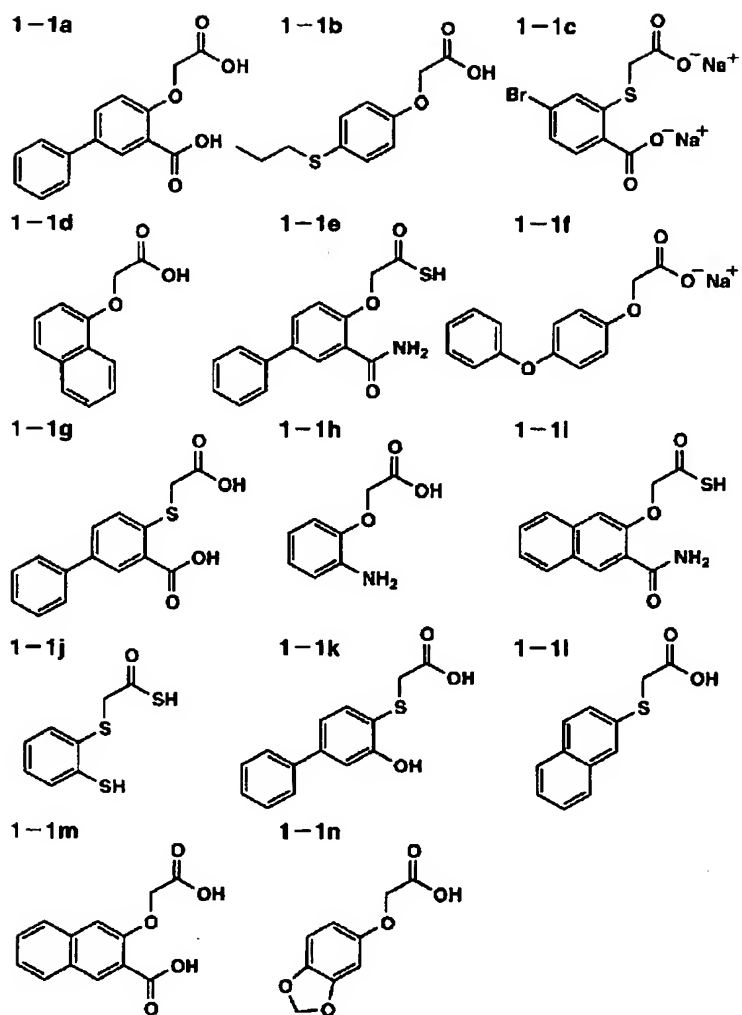
40 【0032】 X_{61} はO、S又は NR_{64} を表し、 R_{64} は水素原子又は置換基を表し、置換基としては前記 R_{11} で記載の置換基が挙げられる。

【0033】 Y_{61} は、前記一般式(1-1)に記載の Y_{11} と同義である。以下、一般式(1-1)～(1-6)で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0034】

【化4】

9
一般式(1-1)

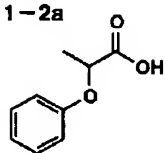


【0035】

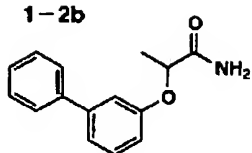
【化5】

11
一般式(1-2)

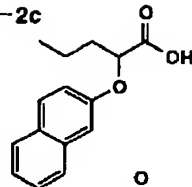
1-2a



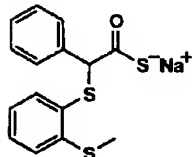
1-2b



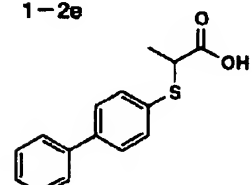
1-2c



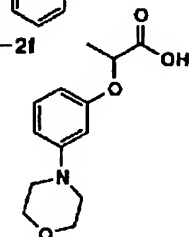
1-2d



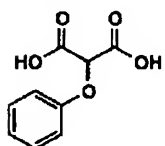
1-2e



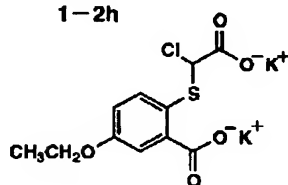
1-2f



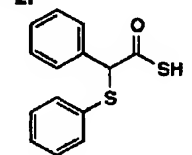
1-2g



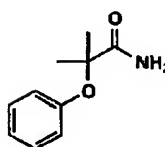
1-2h



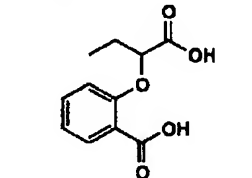
1-2i



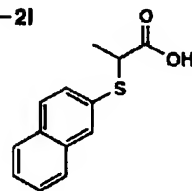
1-2j



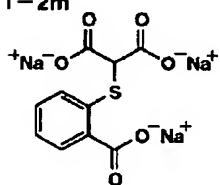
1-2k



1-2l



1-2m

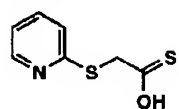


【0036】

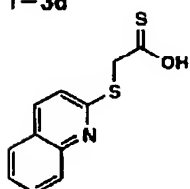
【化6】

13
一般式(1-3)

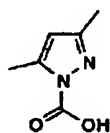
1-3a



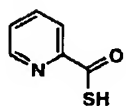
1-3d



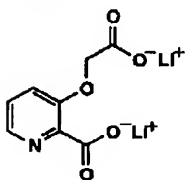
1-3g



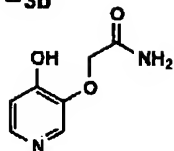
1-3j



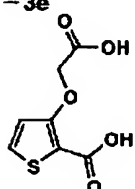
1-3m



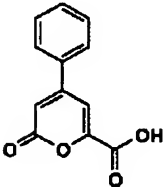
1-3b



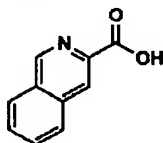
1-3e



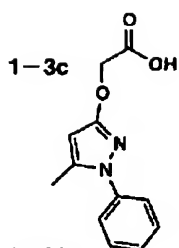
1-3h



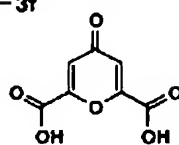
1-3k



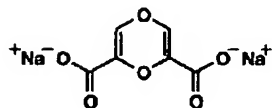
1-3c



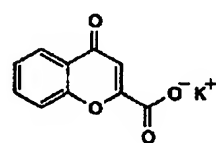
1-3f



1-3i



1-3l

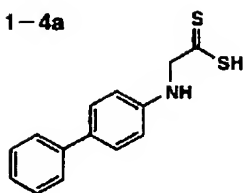


【0037】

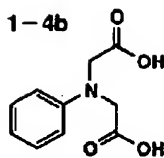
【化7】

15
一般式(1-4)

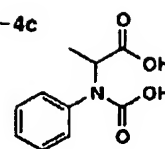
1-4a



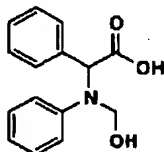
1-4b



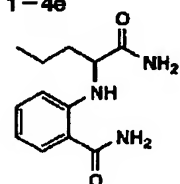
1-4c



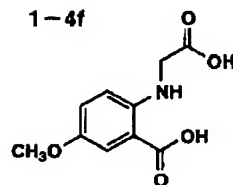
1-4d



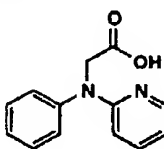
1-4e



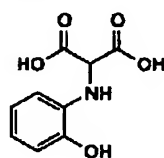
1-4f



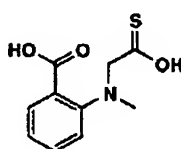
1-4g



1-4h



1-4i



1-4j

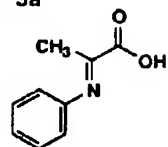


【0038】

【化8】

17
一般式(1-5)

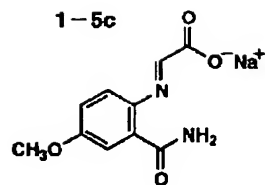
1-5a



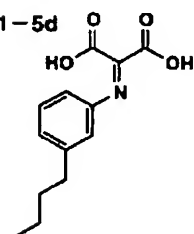
1-5b



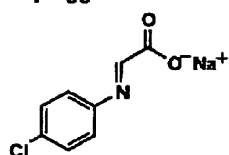
1-5c



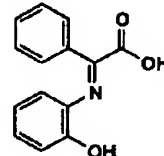
1-5d



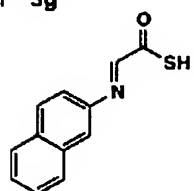
1-5e



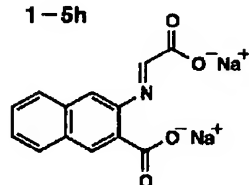
1-5f



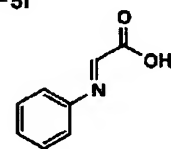
1-5g



1-5h



1-5i



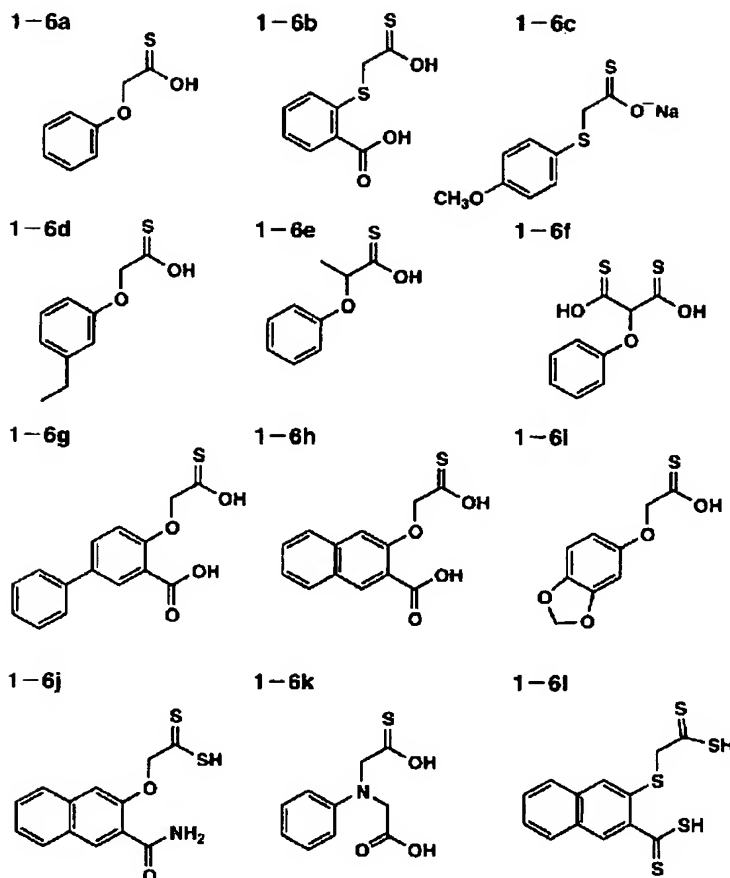
1-5j



【0039】

【化9】

19
一般式(1-6)



【0040】請求項4に係る発明では、熱現像感光材料が上記一般式(1-1)～(1-6)で表される化合物と共に、前記一般式(2)又はヒドラジン誘導体を含有していることが特徴である。

【0041】以下、本発明に係る一般式(2)で表される化合物について説明する。前記一般式(2)において、 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} は各々独立に水素原子又は置換基を表し、置換基としては前記一般式(1-1)に記載の R_{11} と同様の置換基を挙げることができる。

【0042】Qは置換基を表し、置換基としては前記一般式(1-1)に記載の R_{11} と同様の置換基が挙げられ、好ましくは電子吸引性基である。電子吸引性基とは、ハメットの置換基定数 σp 値が0.15以上の置換基であり、より好ましくは0.2以上の置換基である。ハメットの置換基定数に関しては、Journal of Medicinal Chemistry、1973、Vol. 16、No. 11、1207-1216等を参考にすることができる。電子吸引性基としては、例えば、ハロゲン原子〔塩素原子(σp 値:0.23)、臭素原子(σp 値:0.23)、ヨウ素原子(σp 値:0.18)〕、トリハロメチル基〔例えば、トリプロメチル(σp 値:0.29)、トリクロロメチル(σp 値:0.33)、トリフルオロメチル(σp 値:0.5

4)等〕、シアノ基(σp 値:0.66)、ニトロ基(σp 値:0.78)、脂肪族アリール又は複素環スルホニル基〔例えば、メタンスルホニル基(σp 値:0.72)等〕、脂肪族アリール又は複素環アシル基〔例えば、アセチル基(σp 値:0.50)、ベンゾイル基(σp 値:0.43)等〕、脂肪族アリールもしくは複素環オキシカルボニル基〔例えば、メトキシカルボニル基(σp 値:0.45)、フェノキシカルボニル基(σp 値:0.45)等〕、カルバモイル基(σp 値:0.36)、スルファモイル基(σp 値:0.57)等が挙げられ、好ましくはシアノ基である。

【0043】 R_{11} とQ、 R_{11} と R_{12} 、 R_{12} と R_{13} 及び R_{13} とQはそれぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

【0044】一般式(2)において、好ましくは R_{12} が電子供与性基であり、 R_{13} が水素原子である化合物である。本発明でいう電子供与性基とは、ハメットの置換基定数 σp が負の値を取る置換基のことであり、電子供与基としては、例えば、ヒドロキシル基(又はその塩)、メルカプト基(又はその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、 σp が負の

21

22

値を取るヘテロ環基又はこれらの電子供与性基で置換されたフェニル基が挙げられる。

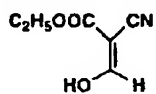
【0045】以下、一般式(2)で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、これらの化合物において、互変異性体又は*

*幾何異性体が存在する場合には、その両方を表すものとする。

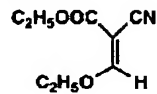
【0046】

【化10】

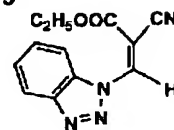
2-1



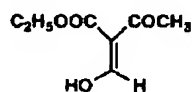
2-2



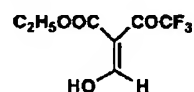
2-3



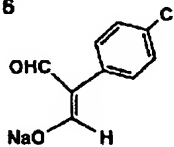
2-4



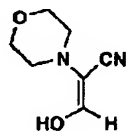
2-5



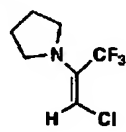
2-6



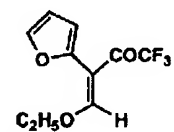
2-7



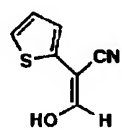
2-8



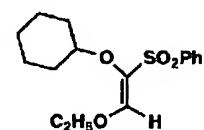
2-9



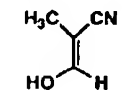
2-10



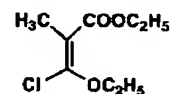
2-11



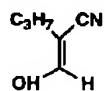
2-12



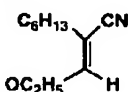
2-13



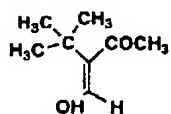
2-14



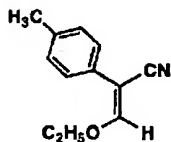
2-15



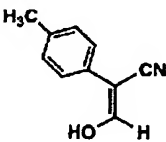
2-16



2-17

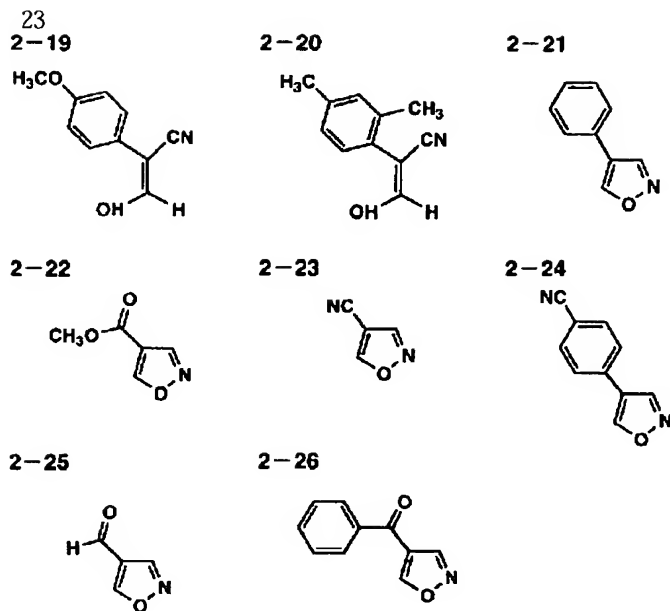


2-18



【0047】

【化11】



【0048】本発明で用いることのできるヒドラジン誘導体について、以下説明する。本発明に係るヒドラジン誘導体としては、例えば、リサーチ・ディスクロージャー（以降、RDと略す）第23516号（1983年11月号、P. 346）及びそれに引用された文献の他、米国特許第4,080,207号、同第4,269,929号、同第4,276,364号、同第4,278,748号、同第4,385,108号、同第4,459,347号、同第4,478,928号、同第4,560,638号、同第4,686,167号、同第4,912,016号、同第4,988,604号、同第4,994,365号、同第5,041,355号、同第5,104,769号、英国特許第2,011,391B号、欧州特許第217,310号、同第301,799号、同第356,898号、特開昭60-179734号、同61-170733号、同61-270744号、同62-178246号、同62-270948号、同63-29751号、同63-32538号、同63-104047号、同63-121838号、同63-129337号、同63-223744号、同63-234244号、同63-234245号、同63-234246号、同63-294552号、同63-306438号、同64-10233号、特開平1-90439号、同1-100530号、同1-105941号、同1-105943号、同1-276128号、同1-280747号、同1-283548号、同1-283549号、同1-285940号、同2-2541号、同2-77057号、同2-139538号、同2-196234号、同2-196235号、同2-198440号、同2-198441号、同2-198442号、同2-220042号、同2-221953号、同2-221954号、同2-285342号、同2-285343号、同2-289843号、同2-302

750号、同2-304550号、同3-37642号、同3-54549号、同3-125134号、同3-184039号、同3-240036号、同3-240037号、同3-259240号、同3-280038号、同3-282536号、同4-51143号、同4-56842号、同4-84134号、同2-230233号、同4-96053号、同4-216544号、同5-45761号、同5-45762号、同5-45763号、同5-45764号、同5-45765号、同6-289524号、同9-160164号等に記載されたものを挙げるができる。

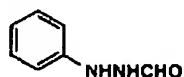
【0049】また、この他にも特公平6-77138号に記載の（化1）で示される化合物で、具体的には同公報3頁、4頁に記載の化合物、あるいは特公平6-93082号に記載の一般式（I）で示される化合物で、具体的には同公報8頁～18頁に記載の1～38の化合物、あるいは特開平6-230497号に記載の一般式（4）～（6）で表される化合物で、具体的には同公報25頁、26頁に記載の化合物4-1～化合物4-10、28頁～36頁に記載の化合物5-1～5-42、および39頁、40頁に記載の化合物6-1～化合物6-7、あるいは特開平6-289520号に記載の一般式（1）および一般式（2）で表される化合物で、具体的には同公報5頁～7頁に記載の化合物1-1）～1-17）および2-1）、あるいは特開平6-313936号に記載の（化2）および（化3）で表される化合物で、具体的には同公報6頁～19頁に記載の化合物、あるいは特開平6-313951号に記載の（化1）で表される化合物で、具体的には同公報3頁～5頁に記載の化合物、あるいは特開平7-5610号に記載の一般式（I）で表される化合物で、具体的には同公報5頁～10頁に記載の化合物I-1～I-38、あるいは特開平7-77783号に記載の一般式（II）で表される化合物

25

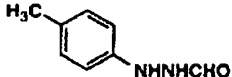
物で、具体的には同公報10頁～27頁に記載の化合物II-1～II-102、あるいは特開平7-104426号に記載の一般式(H)および一般式(Ha)で表される化合物で、具体的には同公報8頁～15頁に記載の化合物H-1～H-44等を挙げることができる。

*

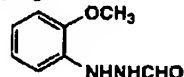
4-1



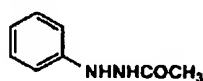
4-2



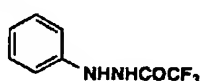
4-3



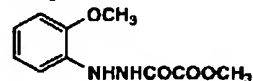
4-4



4-5



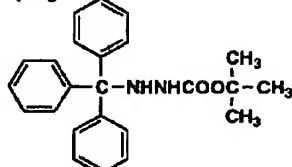
4-6



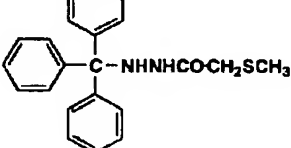
4-7



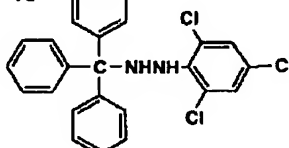
4-8



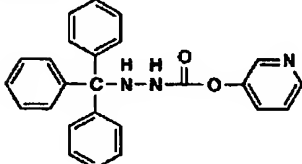
4-9



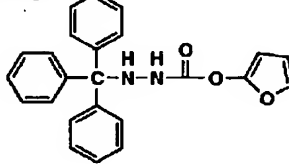
4-10



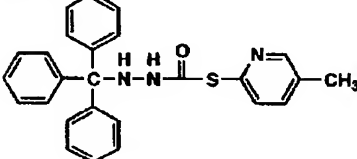
4-11



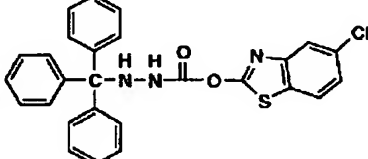
4-12



4-13



4-14



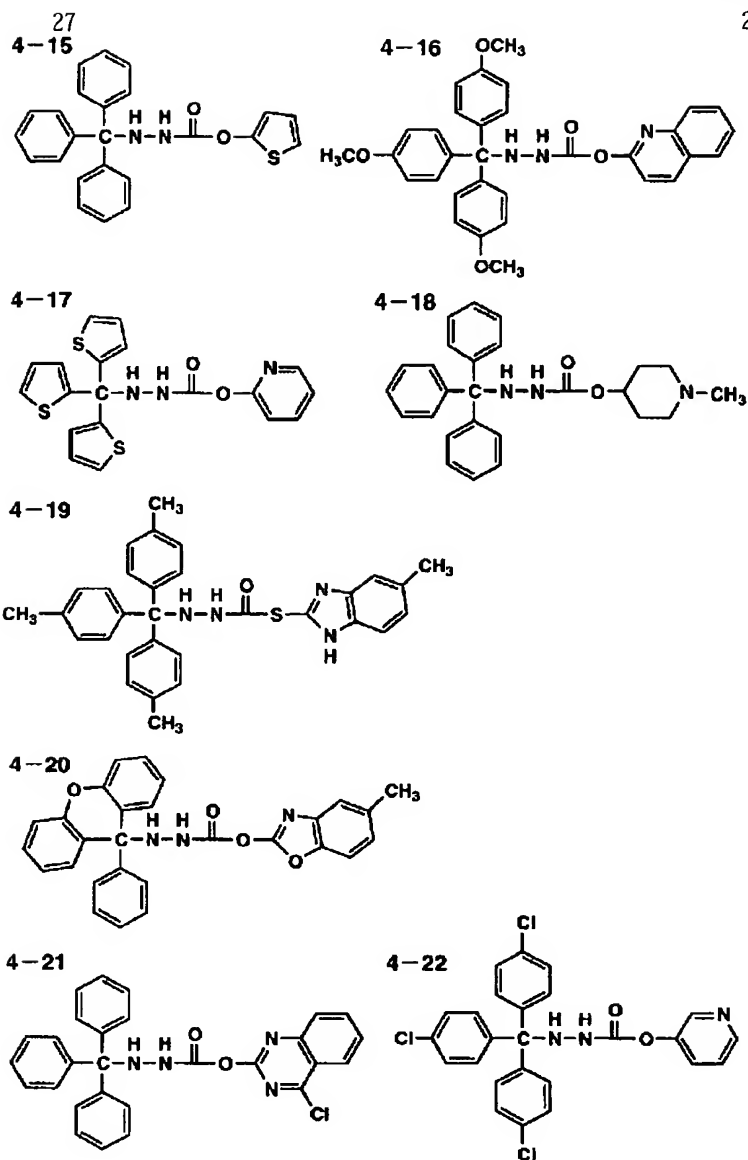
【0052】

【化13】

* 【0050】以下に、本発明において好ましく用いることのできるヒドラジン誘導体の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

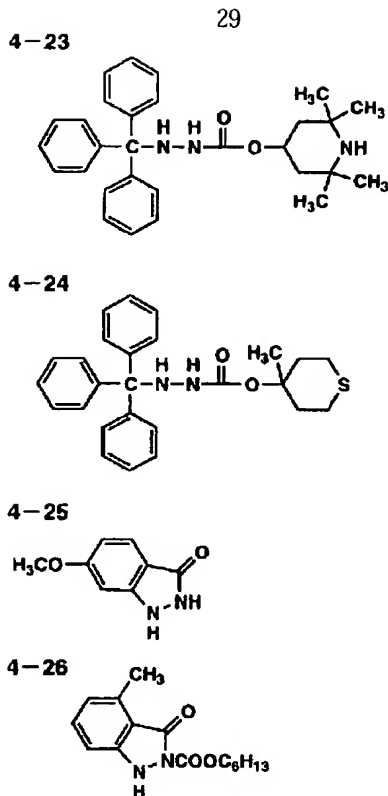
【0051】

【化12】



【0053】

【化14】



【0054】本発明に係る一般式(2)で表される化合物及びヒドラジン誘導体は、公知の方法により容易に合成することができる。また、薬品メーカーから直接購入することが可能な化合物も存在する。

【0055】一般式(2)で表される化合物およびヒドラジン誘導体の添加層としては、有機銀塩、ハロゲン化銀乳剤等を含む感光性層、あるいは非感光性層のいずれにも添加することができるが、感光性層又は感光性層に隣接した層であることが好ましい。また、一般式(2)で表される化合物およびヒドラジン誘導体の添加量は、特に制限はないが、概ねハロゲン化銀1モル当たり 10^{-6} ～ 10^{-1} モル程度、特に 10^{-5} ～ 10^{-2} モルの範囲が好ましい。

【0056】請求項5に係る発明では、熱現像感光材料

が、前記一般式(3)で表される化合物を含有することが1つの特徴である。

【0057】以下、本発明に係る一般式(3)で表される化合物について説明する。前記一般式(3)において、 D_1 及び D_2 で表されるハロゲン原子は、互いに同一でも異なってもよいフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、より好ましくは塩素原子、臭素原子であり、特に好ましくは臭素原子である。

10 【0058】Gは水素原子、ハロゲン原子又は置換基を表し、置換基としては、例えば、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、スルホニル基、アルキルスルホニル基、スルフィニル基、シアノ基、ヘテロ環基等が挙げられる。

20 【0059】Jは2価の連結基を表し、連結基としては、例えば、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-OOC-$ 、 $-N(R_9)SO_2-$ が挙げられ、 R_9 は置換基を表す。

30 【0060】Tはアルキル基、アリール基又はヘテロ環を表し、アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、*iso*-ペンチル基、2-エチル-ヘキシル基、オクチル基、デシル基、アダマンチル基又はシクロヘキシル基などが挙げられ、アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基又はアントラニル基などが挙げられ、ヘテロ環としては、例えば、ピリジル基、ベンズオキサゾール基、ベンゾチアゾール基、ベンズイミダゾール基、ピリミジル基、ピロリジル基、ピペリジル基又はモルホリル基等が挙げられる。

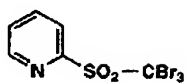
【0061】wは0又は1を表す。以下、一般式(3)で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0062】

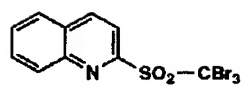
【化15】

31
一般式(3)

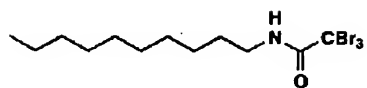
3-1



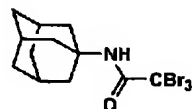
3-2



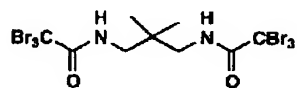
3-3



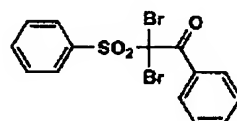
3-4



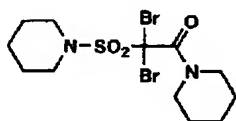
3-5



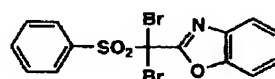
3-6



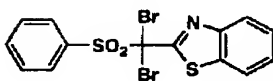
3-7



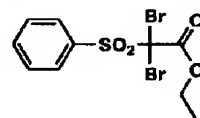
3-8



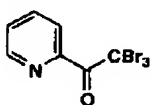
3-9



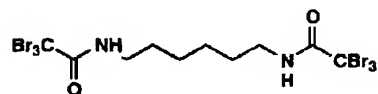
3-10



3-11

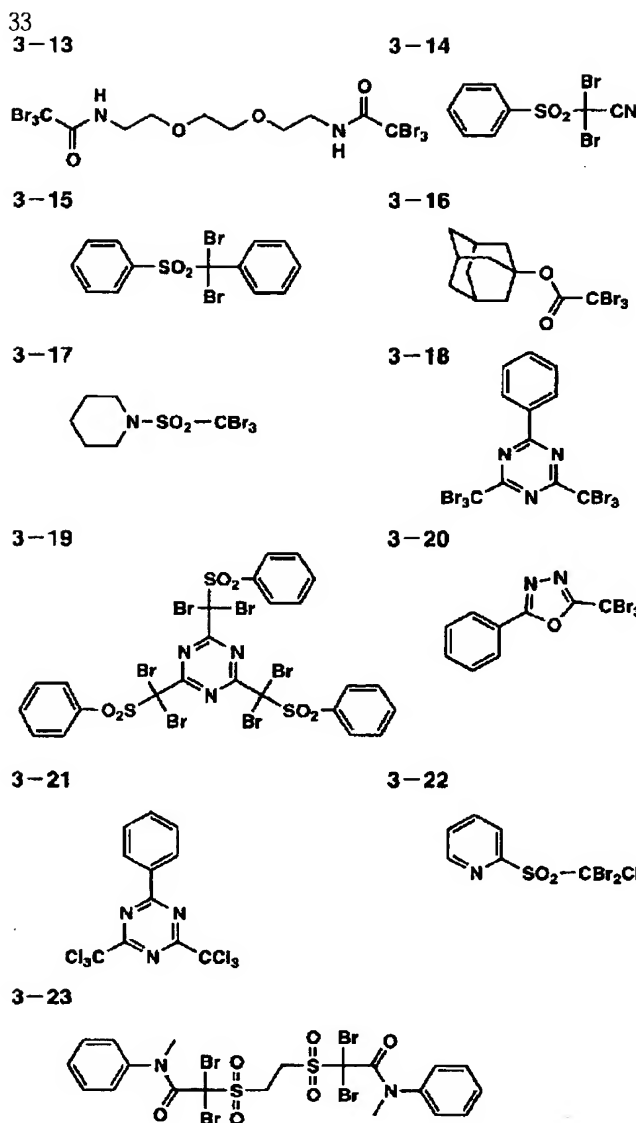


3-12



【0063】

30 【化16】



【0064】一般式(3)で表される化合物の添加層としては、有機銀塩、ハロゲン化銀乳剤等を含む感光性層、あるいは非感光性層のいずれにも添加することができるが、感光性層又は感光性層に隣接した層であることが好ましい。また、一般式(3)で表される化合物の添加量としては、特に制限はないが、概ねハロゲン化銀1モル当たり 10^{-4} ～1.0モル、特に 10^{-3} ～0.3モルの範囲が好ましい。

【0065】本発明に係る一般式(1-1)～(1-6)、一般式(2)、一般式(3)で表される化合物及びヒドラジン誘導体は、適当な有機溶媒、アルコール類(例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール)、ケトン類(例えば、アセトン、メチルエチルケトン)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して添加することができる。また、既に良く知られている乳化分散法によっても組み入れることができ、例えば、ジブチル

トリアセテートあるいはジエチルフタレートなどの高沸点有機溶媒及び酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化して乳化分散物として調製した後、所望の構成層に添加することができる。

【0066】また、固体分散法として知られている方法、例えば、本発明に係る一般式(1-1)～(1-6)、一般式(2)、一般式(3)で表される化合物およびヒドラジン誘導体の粉末を、例えば、ボールミル、コロイドミル、あるいは超音波分散機等の分散手段を用いて水系微粒子分散物として、任意の構成層に添加することもできる。

【0067】本発明の熱現像感光材料には、上記化合物の他に、米国特許第5,545,505号に記載のヒドロキシルアミン化合物、アルカノールアミン化合物やフタル酸アンモニウム化合物、米国特許第5,545,507号に記載のヒドロキサム酸化合物、米国特許第5,558,983号に記載のN-アシルヒドラジン化合物

物、米国特許第 5, 937, 449 号に記載のベンズヒドロールやジフェニルフォスフィンやジアルキルピペリジンやアルキル-β-ケトエステルなどの水素原子ドナー化合物を適宜添加することができる。これらの化合物を含有させることにより、上記の本発明に係る各化合物を用いて形成した画像において、最大濃度 D_{max} をさらに向上することができる。

【0068】続いて、本発明の熱現像感光材料の詳細について説明する。本発明の熱現像感光材料に用いられる有機銀塩は、還元可能な銀源であり、還元可能な銀イオン源を含有する有機酸及びヘテロ有機酸の銀塩、その中でも特に、長鎖（炭素原子数 10～30、好ましくは 15～25）の脂肪族カルボン酸及び含窒素複素環が好ましい。配位子が、銀イオンに対する総安定定数として 4.0～10.0 の値を有する有機又は無機の銀錯体も、本発明においては有用である。好適な銀塩の例は、RD 第 17029 号及び同第 29963 号に記載されており、以下のものを挙げることができる：有機酸の銀塩（例えば、没食子酸、シュウ酸、ベヘン酸、アラキジン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の銀塩）；銀のカルボキシアルキルチオ尿素塩（例えば、1-（3-カルボキシプロピル）チオ尿素、1-（3-カルボキシプロピル）-3, 3-ジメチルチオ尿素等の銀塩）；アルデヒドとヒドロキシ置換芳香族カルボン酸とのポリマー反応生成物の銀錯体（例えば、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド等）とヒドロキシ置換酸類（例えば、サリチル酸、安息香酸、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸、5, 5-チオジサリチル酸）とのポリマー反応生成物の銀錯体）；チオン類の銀塩又は錯体（例えば、3-（2-カルボキシエチル）-4-ヒドロキシメチル-4-（チアゾリン-2-チオン、及び 3-カルボキシメチル-4-チアゾリン-2-チオン）等の銀塩又は錯体）；イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1, 2, 4-チアゾール及び 1H-テトラゾール、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1, 2, 4-トリアゾール及びベンゾトリアゾールから選択される窒素酸と銀との錯体又は塩；サッカリン、5-クロロサリチルアルドキシム等の銀塩；メルカプチド類の銀塩等である。好ましい銀源は、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀及びそれらの混合物である。

【0069】有機銀塩化合物は、水溶性銀化合物と、銀と錯形成する化合物とを混合することにより得られるが、その混合方法としては、正混合法、逆混合法、同時混合法、特開平 9-127643 号に記載されている様なコントロールダブルジェット法等が好ましく用いられる。例えば、有機酸にアルカリ金属塩（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）を加えて、有機酸アルカリ金属塩ソープ（例えば、ベヘン酸ナトリウム、アラキジン酸ナトリウムなど）を調製した後、コントロ

ールダブルジェット法により、前記ソープと硝酸銀などを添加して有機銀塩の結晶を調製する。その際に、以下に述べる感光性ハロゲン化銀粒子（以降、単にハロゲン化銀粒子ともいう）を混在させてもよい。

【0070】本発明に係るハロゲン化銀粒子は、光センサーとして機能するものである。本発明においては、画像形成後の感光材料の白濁化の抑制、及び良好な画質を得るため、平均粒子サイズは小さい方が好ましく、好ましくは 0.1 μm 以下、より好ましくは 0.01～0.1 μm、特に好ましくは 0.02～0.08 μm である。ここでいう粒子サイズ（粒径）とは、ハロゲン化銀粒子が立方体或いは八面体、いわゆる正常晶である場合には、ハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。又、正常晶でない場合、例えば、球状、棒状あるいは平板状粒子である場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を想定したときの球の直径をいう。また、ハロゲン化銀粒子は、単分散であることが好ましい。ここでいう単分散とは、下記式で求められる単分散度が 40% 以下をいう。更に好ましくは 30% 以下であり、特に好ましくは 0.1% 以上 20% 以下となる粒子である。

【0071】単分散度 = [(粒径の標準偏差) / (粒径の平均値)] × 100 (%)

本発明においては、ハロゲン化銀粒子が平均粒径 0.1 μm 以下で、かつ単分散粒子であることが好ましく、この範囲にすることで画像の粒状度も向上する。

【0072】ハロゲン化銀粒子の形状については、特に制限はないが、ミラー指数 [100] 面の占める割合が高いことが好ましく、この割合が 50% 以上、更には 70% 以上、特に 80% 以上であることが好ましい。ミラー指数 [100] 面の比率は、増感色素の吸着における [111] 面と [100] 面との吸着依存性を利用した T. Tani J. Imaging Sci. 29 165 (1985) に記載の方法により求めることができる。

【0073】また、本発明における好ましい他のハロゲン化銀粒子の形状は、平板粒子である。ここでいう平板粒子とは、投影面積の平方根を粒径 r (μm) とし、垂直方向の厚みを h (μm) とした場合のアスペクト比 = r/h が 3 以上のものをいう。その中でも好ましくは、アスペクト比が 3～50 である。また、平板粒子における粒径は、0.1 μm 以下であることが好ましく、さらに 0.01～0.08 μm が好ましい。これら平板粒子は、米国特許第 5, 264, 337 号、同第 5, 314, 798 号、同第 5, 320, 958 号等に記載の方法により、容易に得ることができる。本発明においては、該平板状粒子を用いることにより、さらに画像の鮮鋭度も向上することができ好ましい。

【0074】ハロゲン化銀粒子のハロゲン組成は、特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀のいずれであってもよい。本発明に用

10

20

30

40

50

いられるハロゲン化銀乳剤は、P. Glafkides 著 *Chimie et Physique Photographique* (Paul Montel社刊、1967年)、G. F. Duffin 著 *Photographic Emulsion Chemistry* (The Focal Press刊、1966年)、V. L. Zelikan et al 著 *Making and Coating Photographic Emulsion* (The Focal Press刊、1964年) 等に記載された方法を用いて調製することができる。

【0075】本発明に係るハロゲン化銀粒子には、相反則不軌特性改良や階調調整のために、元素周期律表の第6族から第10族に属する金属のイオン又は錯体イオンを含有せしめることが好ましい。上記の金属としては、W、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Auが好ましい。

【0076】本発明に係るハロゲン化銀粒子は、ヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法により不要の塩類を除去(脱塩)することができるが、本発明においては、脱塩は行っても行わなくてもい

ずれでもよい。

【0077】本発明に係るハロゲン化銀粒子は、化学増感が施されていることが好ましい。好ましい化学増感法としては、当業界でよく知られているような、例えば、硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法、金化合物や白金、パラジウム、イリジウム化合物等の貴金属増感法や還元増感法等を用いることができる。

【0078】本発明においては、感光材料の失透を防ぐため、ハロゲン化銀及び有機銀塩の総量は、銀量に換算して1m²当たり0.5g以上、2.2g以下であることが好ましい。この範囲に銀量を設定することにより、硬調な画像を得ることができる。また、銀総量に対するハロゲン化銀量の比率は、質量比で50%以下、好ましくは25%以下、更に好ましくは0.1~15%である。

【0079】本発明の熱現像感光材料に用いられる還元剤としては、一般に知られているものが挙げられ、例えば、フェノール類、2個以上のフェノール基を有するポリフェノール類、ナフトール類、ビスナフトール類、2個以上の水酸基を有するポリヒドロキシベンゼン類、2個以上の水酸基を有するポリヒドロキシナフタレン類、アスコルビン酸類、3-ピラゾリドン類、ピラゾリン-5-オン類、ピラゾリン類、フェニレンジアミン類、ヒドロキシルアミン類、ヒドロキノンモノエーテル類、ヒドロオキサミン酸類、ヒドラジド類、アミドオキシム類、N-ヒドロキシ尿素類等があり、さらに詳しくは、例えば、米国特許第3,615,533号、同第3,679,426号、同第3,672,904号、同第3,751,252号、同第3,782,949号、同第

3,801,321号、同第3,794,488号、同第3,893,863号、同第3,887,376号、同第3,770,448号、同第3,819,382号、同第3,773,512号、同第3,839,048号、同第3,887,378号、同第4,009,039号、同第4,021,240号、英国特許第1,486,148号、ベルギー特許第786,086号、特開昭50-36143号、同50-36110号、同50-116023号、同50-99719号、同50-140113号、同51-51933号、同51-23721号、同52-84727号、特公昭51-35851号に具体的に例示された還元剤等を挙げることができ、本発明では、上記に記載の公知の還元剤から適宜選択して使用することができる。選択方法としては、実際に還元剤を含む熱現像感光材料を作製し、その写真性能を直接評価することにより、還元剤の適否を確認する方法が最も効率的である。

【0080】上記還元剤の中で、有機銀塩として脂肪族カルボン酸銀塩を使用する場合の好ましい還元剤としては、2個以上のフェノール基がアルキレン基又は硫黄によって連結されたポリフェノール類、特にフェノール基のヒドロキシ置換位置に隣接した位置の少なくとも一つにアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基等)又はアシル基(例えば、アセチル基、プロピオニル基等)が置換したフェノール基の2個以上がアルキレン基又は硫黄によって連結されたポリフェノール類、例えば、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3-*t*-ブチル-5-メチルフェニル)メタン、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルフェニル)メタン、(2-ヒドロキシ-3-*t*-ブチル-5-メチルフェニル)-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メタン、6,6'-ベンジリデン-ビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェノール)、6,6'-ベンジリデン-ビス(2-*t*-ブチル-4-メチルフェノール)、6,6'-ベンジリデン-ビス(2,4-ジメチルフェノール)、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-2-メチルプロパン、1,1,5,5-テトラキス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-2,4-エチルペンタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロパン等の米国特許第3,589,903号、同第4,021,249号、英国特許第1,486,148号、特開昭51-51933号、同50-36110号、同50-116023号、同52-84727号、特公昭51-35727号に記載されたポリフェノール化合物、米国特許第3,672,904号に記載されたビスナフトール類、例え

ば、2, 2'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビナフチル、6, 6'-ジプロモ-2, 2'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビナフチル、6, 6'-ジニトロ-2, 2'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビナフチル、ビス(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)メタン、4, 4'-ジメトキシ-1, 1'-ジヒドロキシ-2, 2'-ビナフチル等、更に米国特許第3, 801, 321号に記載されているようなスルホンアミドフェノール又はスルホンアミドナフトール類、例えば、4-ベンゼンスルホンアミドフェノール、2-ベンゼンスルホンアミドフェノール、2, 6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノール、4-ベンゼンスルホンアミドナフトール等を挙げることができる。

【0081】本発明の熱現像感光材料に使用される還元剤の適量は、使用する有機銀塩や還元剤の種類、その他の添加剤により様ではないが、一般的には有機銀塩1モル当たり0.05~10モル、好ましくは0.1~3モルの範囲が適当である。又この範囲内においては、上述した還元剤を2種以上併用してもよい。本発明においては、前記還元剤を塗布直前に感光性層塗布液に添加し塗布することが、感光性層塗布液の停滞時間による写真性能変動を小さくする上で好ましい。

【0082】本発明の熱現像感光材料に好適なバインダーとしては、透明又は半透明で、一般に無色である天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、ゼラチン、アラビアゴム、ポリ(ビニルアルコール)、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ(ビニルピロリドン)、カゼイン、デンプン、ポリ(アクリル酸)、ポリ(メチルメタクリル酸)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(メタクリル酸)、コポリ(スチレン-無水マレイン酸)、コポリ(スチレン-アクリロニトリル)、コポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(ビニルアセタール)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)及びポリ(ビニルブチラール))、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(ビニルアセテート)、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類等が挙げられる。バインダーとしては、親水性でも疎水性でもよいが、本発明においては、熱現像処理後のカブリを低減させるためには、疎水性透明バインダーを使用することが好ましく、好ましいバインダーとしては、例えば、ポリビニルブチラール、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリル酸、ポリウレタンなどが挙げられる。その中でも、ポリビニルブチラール、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート及びポリエステルが、特に好ましく用いられる。

【0083】感光材料の表面を保護したり擦り傷を防止

するために、感光性層の外側に非感光性層を設けることが好ましい。これらの非感光性層に用いられるバインダーは、感光性層に用いられるバインダーと同じ種類でも異なった種類でもよい。

【0084】本発明においては、熱現像速度を高めるため、感光性層のバインダー量が1.5~10g/m²であることが好ましい。さらに好ましくは、1.7~8g/m²である。1.5g/m²未満では、未露光部の濃度(Dmin)が大幅に上昇し、実用上障害を起こす場合がある。

【0085】本発明においては、感光性層側にマット剤を含有せしめることが好ましく、熱現像処理後の画像の傷つき防止のため、感光材料の表面に配するマット剤量は、感光性層側の全バインダーに対し質量比で0.5~30%含有することが好ましい。また、支持体を挟んで感光性層とは反対側の面に非感光性層を設ける場合には、該非感光性層側の少なくとも1層中にマット剤を含有することが、すべり性や指紋付着防止のためにも好ましく、そのマット剤量は非感光性層の全バインダーに対し、質量比で0.5~40%含有することが好ましい。マット剤の形状は、定形、不定形どちらでも良いが、好ましくは定形で、特に球形が好ましい。

【0086】本発明の熱現像感光材料は、支持体上に少なくとも1層の感光性層を有している。支持体上に感光性層のみを形成しても良いが、感光性層の上に少なくとも1層の非感光性層を形成することが好ましい。また、感光性層を通過する光の量又は波長分布を制御するため、感光性層と同じ側にフィルター染料層、あるいは反対側にアンチハレーション染料層、いわゆるバックング層を形成しても良いし、あるいは感光性層に直接染料又は顔料を含ませても良い。

【0087】これら非感光性層には、前記のバインダーやマット剤の他にポリシロキサン化合物、ワックス類や流動パラフィンのようなスべり剤を含有してもよい。

【0088】また、本発明の熱現像感光材料には、塗布助剤として各種の界面活性剤を用いることができる。その中でも特にフッ素系界面活性剤が、帯電特性を改良したり、斑点状の塗布故障を防ぐために好ましく用いられる。

【0089】感光性層は、複数層にしても良く、また階調を整えるため高感度層/低感度層又は低感度層/高感度層等の複数の層構成をとっても良い。

【0090】本発明で用いることのできる好適な色調剤の例は、RD第17029号に開示されており、それらを参考にすることができる。

【0091】本発明の熱現像感光材料には、現像を抑制あるいは促進させ現像強度を制御するため、分光増感効率を向上させるため、あるいは現像処理前後における保存安定性を向上させるためにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物等の抑制剤を含有させるこ

とができる。

【0092】また、本発明の熱現像感光材料には、例えば、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤、被覆助剤等を用いても良い。これらの添加剤及び上述したその他の添加剤としてはRD第17029号(1978年6月p. 9~15)に記載されている化合物を、好ましく用いることができる。

【0093】上述の各種添加剤は、感光性層、非感光性層又はその他の形成層のいずれに添加しても良い。

【0094】本発明で用いられる支持体は、現像処理後に所定の光学濃度を得るため、及び現像処理後の画像の変形を防ぐためプラスチックフィルム(例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリイミド、ナイロン、セルローストリアセテート、ポリエチレンナフタレート)であることが好ましい。

【0095】その中でも好ましい支持体としては、ポリエチレンテレフタレート及びシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を含むプラスチックの支持体が挙げられる。支持体の厚みとしては、50~300 μ m程度、好ましくは70~180 μ mである。

【0096】また、熱処理したプラスチック支持体を用いることもできる。採用するプラスチックとしては、前述のプラスチックが挙げられる。支持体の熱処理とは、支持体を製膜後、感光性層が塗布されるまでの間に、支持体のガラス転移点より30℃以上高い温度、好ましくは35℃以上高い温度で、更に好ましくは40℃以上高い温度で加熱することを指す。

【0097】本発明においては、帯電特性を改良するため、金属酸化物、導電性ポリマー等の導電性化合物を構成層中に含ませることができる。これらの化合物は、いずれの層に含有させてもよいが、好ましくは下引層、バックニング層、感光性層と下引の間の層などである。

【0098】本発明の熱現像感光材料には、例えば、特開昭63-159841号、同60-140335号、同63-231437号、同63-259651号、同63-304242号、同63-15245号、米国特許第4,639,414号、同第4,740,455号、同第4,741,966号、同第4,751,175号、同第4,835,096号に記載された増感色素を適宜選択して用いることができる。

【0099】本発明で用いることのできる有用な増感色素の具体例は、例えば、RD第17643号IV-A項(1978年12月p. 23)、同18431X項(1979年8月p. 437)に記載もしくは引用された文献に記載されている。

【0100】本発明においては、特に、各種スキャナ光源の分光特性に適合した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。例えば、A)アルゴンレーザー光源に対しては、特開昭60-162247号、特開平2-48653号、米国特許第2,161,33

1号、西独特許第936,071号、特開平5-11389号等に記載のシンプルメロシアン類、B)ヘリウム-ネオンレーザー光源に対しては、特開昭50-62425号、同54-18726号、同59-102229号等に記載の三核シアン色素類、特開平7-287338号に記載のメロシアン類、C)LED光源及び赤色半導体レーザーに対しては特公昭48-42172号、同51-9609号、同55-39818号、特開昭62-284343号、特開平2-105135号に記載されたチアカルボシアン類、D)赤外半導体レーザー光源に対しては特開昭59-191032号、同60-80841号に記載されたトリカルボシアン類、特開昭59-192242号、特開平3-67242号の一般式(IIIa)、一般式(IIIb)に記載された4-キノリン核を含有するジカルボシアン類などが有利に選択される。

【0101】これらの増感色素は、単独で用いても、あるいはそれらの組合せて用いてもよく、増感色素の組合せでは、特に強色増感の目的でしばしば用いられる増感色素とともにそれ自身分光増感作用をもたない色素、あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質をハロゲン化銀乳剤中に含んでもよい。

【0102】本発明の熱現像感光材料の露光は、Arレーザー(488nm)、He-Neレーザー(633nm)、赤色半導体レーザー(670nm)、赤外半導体レーザー(780nm、830nm)などのレーザー光源を用いて行うことが好ましく、特に、該レーザー光源の波長が700~1000nmである赤外半導体レーザーが好ましい。

【0103】本発明の熱現像感光材料には、前述のようにハレーション防止層として染料を含有する層を設けることができるが、その際、Arレーザー、He-Neレーザー、赤色半導体レーザー用には、400nm~750nmの範囲の露光波長において、少なくとも0.3以上、好ましくは0.8以上の吸収となるように染料を添加することが好ましい。また、赤外半導体レーザー用には750nm~1500nmの範囲の露光波長において、少なくとも0.3以上、好ましくは0.8以上の吸収となるように染料を添加することが好ましい。染料は、1種でも数種を組み合わせても良い。該染料は、感光性層と同じ側の支持体に近い染料層あるいは、感光性層と反対側の染料層に添加することができる。

【0104】本発明の熱現像感光材料は、いかなる方法で現像されても良いが、請求項6に係る発明では、イメージワイズに露光した熱現像感光材料を昇温し、温度として80~250℃で熱現像処理を行うことが特徴であり、好ましくは100~140℃である。現像時間としては1~180秒が好ましく、10~90秒が更に好ましい。

【0105】

10

20

30

40

50

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0106】実施例1

《下引済み支持体1の作製》市販の2軸延伸熱固定済みの厚さ175 μ m、光学濃度0.170（コニカ社製デンストメータPDA-65での測定値）に青色着色したポリエチレンテレフタレートフィルムの両面に8W/m*

〈下引塗布液a-1〉

ブチルアクリレート（30質量%）、t-ブチルアクリレート（20質量%）	
スチレン（25質量%）、2-ヒドロキシエチルアクリレート（25質量%）	
の共重合体ラテックス液（固形分30%）	270g
C-1	0.6g
ヘキサメチレン-1, 6-ビス（エチレンウレア）	0.8g
水で1Lに仕上げる	

〈下引塗布液b-1〉

ブチルアクリレート（40質量%）、スチレン（20質量%）、グリシジルアクリレート（40質量%）の共重合体ラテックス液（固形分30%）	270g
C-1	0.6g
ヘキサメチレン-1, 6-ビス（エチレンウレア）	0.8g
水で1Lに仕上げる	

次いで、下引層A-1及び下引層B-1の各表面上に、8W/m²・分のコロナ放電を施し、下引層A-1上に、下記下引上層塗布液a-2を乾燥膜厚0.1 μ mになる様に塗設し、それを下引上層A-2として、また下※

〈下引上層塗布液a-2〉

ゼラチン	0.4g/m ² になる質量
C-1	0.2g
C-2	0.2g
C-3	0.1g
シリカ粒子（平均粒径3 μ m）	0.1g
水で1Lに仕上げる	
〈下引上層塗布液b-2〉	
C-4	60g
C-5を成分とするラテックス液（固形分20%）	80g
硫酸アンモニウム	0.5g
C-6	12g
ポリエチレングリコール（重量平均分子量600）	6g
水で1Lに仕上げる	

【0109】

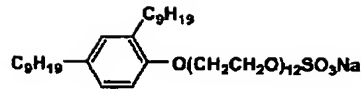
*²・分のコロナ放電処理を施し、一方の面に下記下引塗布液a-1を乾燥膜厚0.8 μ mになるように塗設し、乾燥させて下引層A-1とし、また反対側の面に下記下引塗布液b-1を乾燥膜厚0.8 μ mになるように塗設し、乾燥させて下引層B-1とした。

【0107】

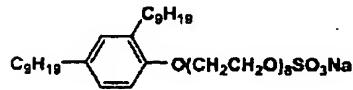
※引層B-1上に、下記下引上層塗布液b-2を乾燥膜厚0.8 μ mになる様に帯電防止機能をもつ下引上層B-2として塗設して、下引済み支持体1を作製した。

【0108】

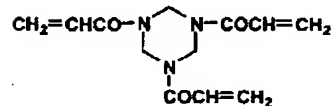
40 【化17】

45
(C-1)

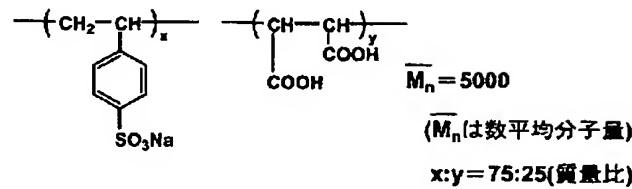
(C-2)



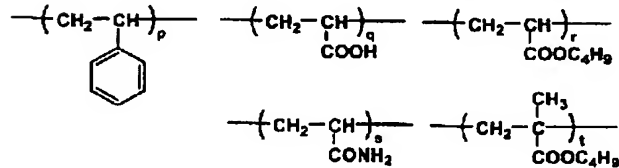
(C-3)



(C-4)



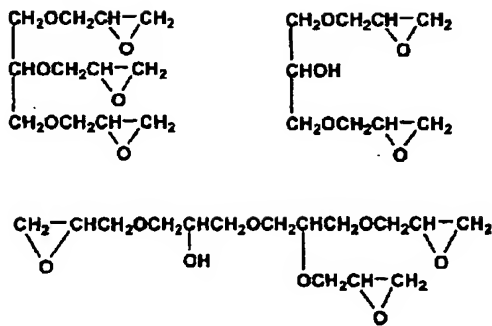
(C-5)

 $p:q:r:s:t=40:5:10:5:40$ (質量比)

【0110】

【化18】

(C-6)



の3種の混合物

【0111】《バック面側塗布》

(バックング層塗布液の調製) メチルエチルケトン(以下、MEKと略す) 830gを攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート(Eastman Chemica

《感光性ハロゲン化銀乳剤Aの調製》

(A1液)

フェニルカルバモイル化ゼラチン

化合物A(*1:10%メタノール水溶液)

88.3g

10ml

* a1社、CAB381-20) 84.2gおよびポリエステル樹脂(Bostic社、Vitel PE2200 B) 4.5gを添加し、溶解した。次に、溶解した液に、0.30gの赤外染料1を添加し、さらにメタノール43.2gに溶解したフッ素系界面活性剤(旭硝子社、サーフロンKH40) 4.5gとフッ素系界面活性剤(大日本インク社、メガファッグF120K) 2.3gとを添加して、溶解するまで十分に攪拌を行った。最後に、メチルエチルケトンに1質量%の濃度でディソルバ型ホモジナイザにて分散したシリカ(W. R. Grace社、シロイド64X6000)を75g添加、攪拌しバックング層塗布液を調製した。

40 【0112】(バックング層の塗布) 上記調製したバックング層塗布液を、前記作製した下引き済み支持体1の下引上層B-2上に、乾燥膜厚が3.5μmになるように押し出しコーターにて塗布、乾燥を行った後、乾燥温度100℃、露天温度10℃の乾燥風を用いて5分間かけて乾燥して、バックング層を形成した。

【0113】

47	48
臭化カリウム	0.32g
水で5429mlに仕上げる	
(B1液)	
0.67mol/L硝酸銀水溶液	2635ml
(C1液)	
臭化カリウム	51.55g
沃化カリウム	1.47g
水で660mlに仕上げる	
(D1液)	
臭化カリウム	154.9g
沃化カリウム	4.41g
塩化イリジウム(1%溶液)	0.93ml
水で1982mlに仕上げる	
(E1液)	
0.4mol/L臭化カリウム水溶液	下記銀電位制御量
(F1液)	
水酸化カリウム	0.71g
水で20mlに仕上げる	
(G1液)	
56%酢酸水溶液	18.0ml
(H1液)	
無水炭酸ナトリウム	1.72g
水で151mlに仕上げる	
*1 化合物A: $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n - [\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_{17} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ $m+n=5\sim7$	

特公昭58-58288号に記載の混合攪拌機を用いて、溶液A1に溶液B1の1/4量及び溶液C1の全量を、温度45℃、pAg8.09に制御しながら、同時混合合法により4分45秒を要して添加し、核形成を行った。1分後、溶液F1の全量を添加した。この間、pAgの調整を溶液E1を用いて適宜行った。6分間経過後、溶液B1の3/4量及び溶液D1の全量を、温度45℃、pAg8.09に制御しながら、同時混合合法により14分15秒かけて添加した。5分間攪拌した後、40℃に降温し、溶液G1を全量添加し、ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分2000mlを残して、上澄み液を取り除き、水を10リットル加え、攪拌後、再度ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分1500mlを残し、上澄み液を取り除き、更に水を10リットル加え、攪拌後、ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分1500mlを残し、上澄み液を取り除いた後、溶液H1を加え、60℃に昇温し、更に120分攪拌した。最後にpHが5.8になるように調整し、銀量1モル当たり1161gになるように水を添加し、感光性ハロゲン化銀乳剤Aを得た。

【0114】この感光性ハロゲン化銀乳剤Aは、平均粒子サイズ0.058μm、粒子サイズの変動係数12%、〔100〕面比率92%の単分散立方体沃臭化銀粒子であった。

【0115】《粉末有機銀塩の調製》4720mlの純

水に、ベヘン酸130.8g、アラキジン酸67.7g、ステアリン酸43.6g、パルミチン酸2.3gを80℃で溶解した。次に、1.5mol/lの水酸化ナトリウム水溶液540.2mlを添加し、濃硝酸6.9mlを加えた後、55℃に冷却して脂肪酸ナトリウム溶液を得た。上記の脂肪酸ナトリウム溶液の温度を55℃に保ったまま、45.3gの上記感光性ハロゲン化銀乳剤Aと純水450mlを添加し、5分間攪拌した。

【0116】次に1mol/Lの硝酸銀溶液702.6mlを2分間かけて添加し、10分間攪拌して、有機銀塩分散物を得た。その後、得られた有機銀塩分散物を水洗容器に移し、脱イオン水を加えて攪拌後、静置させて有機銀塩分散物を浮上分離させ、下方の水溶性塩類を除去した。その後、排水の電導度が2μS/cmになるまで脱イオン水による水洗、排水を繰り返し、遠心脱水を実施した後、得られたケーキ状の有機銀塩を、気流式乾燥機フラッシュジェットドライヤー(セイシン社製)を用いて、窒素ガス雰囲気及び乾燥機入り口熱風温度を適宜設定して、含水率が0.1%になるまで乾燥して有機銀塩の乾燥済み粉末有機銀塩を得た。

【0117】なお、有機銀塩組成物の含水率測定には、赤外線水分計を用いて行った。

《予備分散液の調製》ポリビニルブチラール粉末(Monsanto社製、Butvar B-79)14.57gをMEKの1457gに溶解し、VMA-GETZ

MANN社製ディゾルバDISPERMAT CA-40M型にて攪拌しながら上記調製した粉末有機銀塩500gを徐々に添加して十分に混合することにより、予備分散液を調製した。

【0118】《感光性乳剤分散液1の調製》予備分散液を、ポンプを用いてミル内の滞留時間が1.5分間となるように、0.5mm径のジルコニアビーズ（東レ社製トレセラム）を内容積の80%充填したメディア型分散機DISPERMAT SL-C12EX型（VMA-GETZMANN社製）に供給し、ミル周速8m/sにて分散を行なうことにより感光性乳剤分散液1を調製した。

【0119】《感光性層塗布液1の調製》不活性気体雰囲気下（窒素97体積%）において、上記感光性乳剤分散液1の50gおよびMEKの15.11gとを攪拌しながら21℃に保温し、化学増感剤S-5（0.5%メタノール溶液）1000μlを加え、2分後にカブリ防止剤1（10%メタノール溶液）390μlを加え、1時間攪拌した。さらに臭化カルシウム（10%メタノール溶液）494μlを添加して10分攪拌した後、上記の化学増感剤S-5の1/20モル相当の金増感剤Au-5を添加し、更に20分攪拌した。続いて、下記安定剤液を167ml添加し、10分間攪拌した後、1.32gの下記赤外増感色素液を添加して1時間攪拌した。その後、温度を13℃まで降温し、さらに30分攪拌した。13℃に保温したまま、ポリビニルブチラール（Monsanto社 Butvar B-79）13.31gを添加し、30分攪拌した後、テトラクロロフタル酸（9.4質量%MEK溶液）1.084gを添加して15分間攪拌した。さらに攪拌を続けながら、12.43gの下記添加液a、1.6mlのDesmodur N 3300/モーベイ社製の脂肪族イソシアネート（10%MEK溶液）、4.27gの下記添加液bを順次添加、攪拌して感光性層塗布液1を調製した。

【0120】（安定剤液の調製）1.0gの安定剤1、

0.31gの酢酸カリウムをメタノール4.97gに溶解し、安定剤液を調製した。

【0121】（赤外増感色素液の調製）19.2mgの増感色素1、1.488gの2-クロロ安息香酸、2.779gの安定剤2および365mgの5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾールを31.3mlのMEKに暗所にて溶解し、赤外増感色素液を調製した。

【0122】（添加液aの調製）現像剤として1,1-ビス（2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）-3,5,5-トリメチルヘキサノール（現像剤1）を27.98gと1.54gの4-メチルフタル酸、0.48gの染料1をMEK110gに溶解し、添加液aとした。

【0123】（添加液bの調製）3.43gのフタラジンをMEK40.9gに溶解し、添加液bとした。

【0124】《表面保護層塗布液の調製》MEKを865g攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート（Eastman Chemical社、CAB171-15）を96g、ポリメチルメタクリル酸（ローム&ハース社、パラロイドA-21）を4.5g、ビニルスルホン化合物を1.5g、ベンズトリアゾールを1.0g、フッ素系界面活性剤（旭硝子社、サーフロンKH40）を1.0g、添加し溶解した。次に、下記マット剤分散液30gを添加、攪拌して、表面保護層塗布液を調製した。

【0125】（マット剤分散液の調製）セルロースアセテートブチレート（Eastman Chemical社、7.5gのCAB171-15）をMEK42.5gに溶解し、その中に、炭酸カルシウム（Specialty Minerals社、Super-Pflex 200）5gを添加し、ディゾルバ型ホモジナイザにて8000rpmで30min分散し、マット剤分散液を調製した。

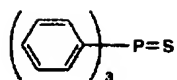
【0126】

【化19】

10

20

30


$$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{S} \\ | \quad \quad | \\ \text{O} = \text{N}^+ = \text{S} - \text{Au} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right) \text{Br}^-$$
C[S+](=O)(=O)c1ccc2c(c1)[n+](c2)cc3ccccc3[n-]1c2ccccc1C=Cc4ccc5ccccc45C=Cc6[n-]1c2ccccc2s1C(=O)SC

BF_4^-

* * 【化20】

剂1

The chemical structure shows a central carbon atom bonded to two 2,6-dimethylphenyl groups and a side chain. The side chain consists of a methylene group (CH_2) attached to a methine group (CH). This methine group is also bonded to a methyl group (CH_3) and a tert-butyl group ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

CC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C2=CC=C(C(=O)O)=C2
$$\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{N} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2 \quad \text{HBr} \quad \text{Br}_2$$
$$\text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{CH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$$

塗布した。塗布は、感光性層が塗布銀量 1.9 g/m^2 、表面保護層は乾燥膜厚で $2.5 \mu\text{m}$ となる様に行った。その後、乾燥温度 75°C 、露点温度 10°C の乾燥風を用いて、10 分間乾燥を行い、熱現像感光材料であ

る試料1-1を作製した。

【0129】《試料1-2～1-22の作製》上記試料1-1の作製において、表1に記載のように、感光性層塗布液の調製に用いた添加液aに、一般式(1-1)～(1-6)で表される化合物又は比較化合物A、Bを4*

* $\times 10^{-3}$ mol 添加、及び/又は添加液bに一般式(3)で表される化合物を 9×10^{-3} mol 添加した以外は同様にして、試料1-2～1-22を作製した。

【0130】

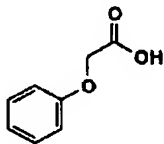
【表1】

試料番号	一般式(1-1)～(1-6)で表される化合物	一般式(3)で表される化合物	相対感度	カブリ濃度	保存安定性 カブリ変動1	画像保存性 カブリ変動2	銀色調 ランク	備考
1-1	—	—	100	0.43	0.10	0.40	1	比較例
1-2	—	例示化合物3-1	101	0.25	0.05	0.06	3	比較例
1-3	—	例示化合物3-4	102	0.30	0.06	0.08	2	比較例
1-4	—	例示化合物3-5	101	0.20	0.04	0.05	3	比較例
1-5	比較化合物A	例示化合物3-1	101	0.15	0.02	0.03	3	比較例
1-6	比較化合物B	例示化合物3-4	102	0.16	0.03	0.02	2	比較例
1-7	例示化合物1-1a	例示化合物3-1	100	0.13	0.01	0.01	5	本発明
1-8	例示化合物1-1l	例示化合物3-4	103	0.13	0.02	0.03	5	本発明
1-9	例示化合物1-1m	例示化合物3-5	101	0.13	0.02	0.02	4	本発明
1-10	例示化合物1-2e	例示化合物3-1	102	0.14	0.01	0.01	5	本発明
1-11	例示化合物1-2k	例示化合物3-4	101	0.15	0.03	0.03	4	本発明
1-12	例示化合物1-2l	例示化合物3-18	102	0.13	0.02	0.01	5	本発明
1-13	例示化合物1-3b	例示化合物3-4	103	0.14	0.03	0.03	4	本発明
1-14	例示化合物1-3m	例示化合物3-1	108	0.11	0.01	0.02	5	本発明
1-15	例示化合物1-4d	例示化合物3-4	105	0.12	0.02	0.02	5	本発明
1-16	例示化合物1-4g	例示化合物3-5	104	0.16	0.01	0.01	5	本発明
1-17	例示化合物1-5a	例示化合物3-1	102	0.16	0.01	0.02	5	本発明
1-18	例示化合物1-5g	例示化合物3-5	101	0.14	0.01	0.01	5	本発明
1-19	例示化合物1-5h	例示化合物3-1	103	0.15	0.02	0.03	5	本発明
1-20	例示化合物1-6b	例示化合物3-5	101	0.11	0.01	0.02	5	本発明
1-21	例示化合物1-6h	例示化合物3-1	102	0.14	0.03	0.03	5	本発明
1-22	例示化合物1-6j	例示化合物3-4	100	0.13	0.02	0.04	4	本発明

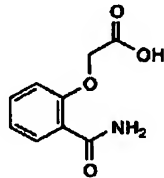
【0131】

【化21】

比較化合物A



比較化合物B



【0132】《熱現像感光材料の評価》以上のようにして作製した試料1-1～1-22について、以下に示す方法に従って露光、熱現像処理を施した後、各特性評価を行った。

【0133】(露光及び熱現像処理) 上記作製した各試料の感光性層塗設面側から、高周波重畳にて波長800nm～820nmの縦マルチモード化された半導体レーザを露光源とした露光機により、レーザ走査による露光を与えた。この際に、試料の露光面と露光レーザ光の角度を75度として画像を形成した。なお、この角度条件は、90度とした場合に比べムラが少なく、かつ予想外に鮮鋭性等が良好な画像が得られた。

【0134】その後、ヒートドラムを有する自動現像機を用いて試料の表面保護層とドラム表面が接触するようにして、110℃で15秒熱現像処理を施した。その際、露光及び現像は、23℃、50%RHに調湿した雰

囲気下で行った。

【0135】(各特性評価)

〈感度、カブリ濃度の測定〉以上のようにして得られた各画像の濃度を濃度計(コニカ社製 PDA-65)を用いて測定し、縦軸—濃度、横軸—露光量からなる特性曲線を作成し、感度及びカブリ濃度(最小濃度、Dminともいう)を測定した。なお、感度は、最小濃度から+1.0の濃度を得るに要する露光量の逆数を感度として定義し、試料1-1の感度値を100とした相対感度で表示した。

【0136】〈保存安定性の評価〉内部が25℃、相対湿度55%の雰囲気中に保たれた密閉容器中に、遮光下で各試料を3部積層して入れた後、密封して50℃で7日間保存した。この試料を強制保存試料という。保存処理後に、積層した強制保存試料の2枚目の試料と比較試料(室温にて遮光容器中に保存した試料)とに対し、上記露光及び熱現像処理を施した後、同様の方法で、各試料のカブリ濃度を測定し、下式によりカブリ濃度変動1を求め、これを保存安定性の尺度とした。

【0137】カブリ濃度変動1 = 強制保存試料のカブリ濃度 - 比較試料のカブリ濃度

〈画像保存性の評価〉上記感度、カブリ濃度の測定で記載したと同様の方法で熱現像処理を行った試料を2部準備し、1部は25℃、相対湿度55%の雰囲気下で7日間遮光保存し、他方の1部は25℃、相対湿度55%で

7日間、自然光に晒した後、各試料ののカブリ濃度を測定し、下式によりカブリ濃度変動2を求め、これを画像保存性の尺度とした。

【0138】カブリ濃度変動2＝自然光に晒した試料のカブリ濃度－遮光保存した試料のカブリ濃度

〈銀色調の評価〉熱現像処理後の濃度が1.1±0.05になるように露光量を適宜調整して、上記熱現像処理を行い、銀色調評価用の各試料を作製した。この試料を、色温度7700ケルビン、照度11600ルクスの光源下で10時間照射し、下記に記載の評価基準に則り、目視にて銀色調を評価を行った。なお、品質上問題のないランクは、4以上である。

【0139】

5：純黒調で全く黄色みを感じない

4：純黒ではないが、ほとんど黄色みを感じない

3：部分的にわずかに黄色みを感じる

2：全面にわずかに黄色みを感じる

1：一見して黄色みが感じられる

以上により得られた各評価結果を同じく表1に示す。

【0140】表1より明らかなように、本発明の各試料は、十分な感度を有し、かつカブリ濃度が低く、更に、保存安定性、画像保存性並びに銀色調に優れていることが判る。

【0141】実施例2

《下引済み支持体2の作製》実施例1で作製した下引き済み支持体1において、支持体として市販の2軸延伸熱固定済みの厚さ175μm、光学濃度0.170（コニカ社製デンシトメータPDA-65での測定値）に青色着色したポリエチレンテレフタレートフィルムに代えて、市販の2軸延伸熱固定済みの厚さ100μmのポリエチレンテレフタレートフィルムに変更した以外は同様にして、下引済み支持体2を作製した。

【0142】《感光性ハロゲン化銀乳剤Bの調製》水900ml中にイナートゼラチン7.5g及び臭化カリウム10mgを溶解し、温度を35℃、pHを3.0に調整した後、硝酸銀74gを含む水溶液370mlと（98/2）のモル比の臭化カリウムと沃化カリウム及び塩化ロジウムを銀1モル当たり 1×10^{-4} モルとを含む水溶液370mlとを、pAgを7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で10分間かけて添加した。その後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン0.3gを添加し、NaOHでpHを5.0に調整して平均粒子サイズ0.06μm、投影直径面積の変動係数8%、〔100〕面比率87%の立方体沃臭化銀粒子を得た。この乳剤にゼラチン凝集剤を用いて凝集沈降させ脱塩処理を行った後、フェ＊

ポリビニルブチラール（10%イソプロパノール溶液）

染料1

（感光性層面側塗布）以下の組成からなる各塗布液を、感光性層として塗布銀量が2.0g/m²、バインダー

*ノキシエタノール0.1gを加え、pH5.9、pAg7.5に調整して、ハロゲン化銀乳剤Bを調製した。

【0143】《ベヘン酸銀分散物の調製》特開平9-127643号の実施例1に記載の方法に従い、ベヘン酸銀分散物を調製した。

【0144】（ベヘン酸ナトリウム溶液の調製）340mlのイソプロパノールに、ベヘン酸34gを65℃で溶解した。次に、攪拌しながら0.25mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液をpH8.7になる様に添加した。この際、水酸化ナトリウム水溶液は約400ml必要とした。次に、このベヘン酸ナトリウム水溶液を減圧濃縮を行い、ベヘン酸ナトリウムの濃度を8.9質量%とし、ベヘン酸ナトリウム溶液を調製した。

【0145】（ベヘン酸銀分散物の調製）750mlの蒸留水中に30gのオセインゼラチンを溶解した溶液に、2.94mol/Lの硝酸銀溶液を加え、銀電位を400mVとした。この中に、コントロールダブルジェット法を用いて、78℃の温度下で上記ベヘン酸ナトリウム溶液374mlを44.6ml/分のスピードで添加し、同時に2.94mol/Lの硝酸銀水溶液を、銀電位が400mVになる様に添加した。添加時のベヘン酸ナトリウム及び硝酸銀の使用量は、それぞれ0.092モル、0.101モルであった。添加終了後さらに30分攪拌し、限外濾過により水溶性塩類を除去し、ベヘン酸銀分散物を調製した。

【0146】《感光性乳剤の調製》上記調製したベヘン酸銀分散物に、前記感光性ハロゲン化銀乳剤Bを0.01モル加え、更に攪拌しながらポリ酢酸ビニルの酢酸n-ブチル溶液（1.2質量%）100gを徐々に添加して分散物のフロックを形成した後、水を取り除き、更に2回の水洗と水の除去を行った後、バインダーとしてポリビニルブチラール平均分子量が3,000の2.5質量%酢酸ブチルとイソプロピルアルコールの1:2混合溶液60gを攪拌しながら加えた後、ゲル状のベヘン酸銀及びハロゲン化銀の混合物に、バインダーとしてポリビニルブチラール（平均分子量4,000）及びイソプロピルアルコールを加え分散し、感光性乳剤を調製した。

【0147】《熱現像感光材料の作製》前記作製した下引済み支持体2上に、以下の各層を順次塗設して、熱現像感光材料を作製した。

【0148】（バック面側塗布）以下の組成からなるバック層を、湿潤膜厚として80μmになるように、前記下引済み支持体2の下引上層B-2上に塗布した。なお、乾燥は75℃で5分間行った。

【0149】

150ml

70mg

のポリビニルブチラールを3.2g/m²になる様に、また表面保護層の湿潤膜厚が100μmとなるように、

前記下引済み支持体 2 の下引上層 A-2 上に塗布して、* で 5 分間行った。
試料 2-1 ~ 2-22 を作製した。なお、乾燥は 75°C * 【0150】

〈感光性層塗布液の調製〉

感光性乳剤 銀量として 2.0 g/m² になる量
増感色素 1 (0.1% DMF 溶液) 2 mg
一般式 (3) の例示化合物の 2% メチルエチルケトン溶液 (例示化合物の詳細は、表 2 に記載) 3 ml
一般式 (1-1) ~ (1-6) の例示化合物の 10% メチルエチルケトン溶液 (例示化合物の詳細は、表 2 に記載) 5 ml
フタラゾン (4.5% DMF 溶液) 8 ml
現像剤 1 (10% メチルエチルケトン溶液) 13 ml
ヒドラジン誘導体、一般式 (2) の例示化合物の 1% メタノール/DMF = 4:1 溶液 (例示化合物の詳細は、表 2 に記載) 2 ml

〈表面保護層の調製〉

MEK 175 ml
2-プロパノール 40 ml
メタノール 15 ml
セルロースアセテート 8.0 g
4-メチルフタル酸 0.72 g
テトラクロロフタル酸 0.22 g
フタラジン 1.0 g
テトラクロロフタル酸無水物 0.5 g
平均粒径 4 μm の単分散シリカ 0.08 g

【0151】

※ ※ 【表 2】

試料番号	一般式(1-1)~(1-6)で表される化合物	一般式(3)で表される化合物	ヒドラジン誘導体、一般式(2)化合物	相対感度	カブリ濃度	γ 値	保存安定性 カブリ変動 1	画像保存性 カブリ変動 2	銀色調 ランク	備考
2-1	—	—	—	100	0.43	5	0.10	0.40	1	比較例
2-2	—	例示化合物 3-1	例示化合物 4-3	102	0.35	10	0.07	0.08	1	比較例
2-3	比較化合物 A	例示化合物 3-4	—	101	0.22	6	0.05	0.04	3	比較例
2-4	比較化合物 B	例示化合物 3-1	例示化合物 2-1	105	0.25	11	0.06	0.05	3	比較例
2-5	例示化合物 1-1 a	例示化合物 3-1	例示化合物 2-1	111	0.23	12	0.03	0.04	4	本発明
2-6	例示化合物 1-1 i	例示化合物 3-4	例示化合物 2-1	110	0.21	15	0.04	0.03	4	本発明
2-7	例示化合物 1-1 m	例示化合物 3-5	例示化合物 2-18	112	0.22	14	0.02	0.02	5	本発明
2-8	例示化合物 1-2 e	例示化合物 3-1	例示化合物 2-1	113	0.25	14	0.03	0.04	4	本発明
2-9	例示化合物 1-2 k	例示化合物 3-4	例示化合物 2-1	110	0.27	12	0.03	0.03	4	本発明
2-10	例示化合物 1-2 l	例示化合物 3-5	例示化合物 2-18	110	0.20	13	0.02	0.02	5	本発明
2-11	例示化合物 1-3 b	例示化合物 3-18	例示化合物 2-18	109	0.23	15	0.04	0.03	5	本発明
2-12	例示化合物 1-3 m	例示化合物 3-1	例示化合物 2-1	112	0.22	14	0.03	0.02	5	本発明
2-13	例示化合物 1-3 k	例示化合物 3-4	例示化合物 4-3	104	0.26	13	0.04	0.03	4	本発明
2-14	例示化合物 1-4 d	例示化合物 3-5	例示化合物 2-18	110	0.19	15	0.02	0.03	5	本発明
2-15	例示化合物 1-4 e	例示化合物 3-1	例示化合物 2-1	111	0.20	13	0.02	0.02	5	本発明
2-16	例示化合物 1-4 g	例示化合物 3-5	例示化合物 2-1	110	0.20	14	0.02	0.02	5	本発明
2-17	例示化合物 1-5 a	例示化合物 3-1	例示化合物 2-18	109	0.21	14	0.01	0.03	5	本発明
2-18	例示化合物 1-5 g	例示化合物 3-5	例示化合物 2-6	110	0.18	13	0.02	0.02	5	本発明
2-19	例示化合物 1-5 h	例示化合物 3-1	例示化合物 2-1	112	0.23	15	0.03	0.04	4	本発明
2-20	例示化合物 1-6 b	例示化合物 3-5	例示化合物 2-1	110	0.22	14	0.02	0.02	5	本発明
2-21	例示化合物 1-6 h	例示化合物 3-1	例示化合物 4-3	105	0.24	12	0.04	0.04	4	本発明
2-22	例示化合物 1-6 j	例示化合物 3-4	例示化合物 2-10	107	0.25	12	0.03	0.03	4	本発明

【0152】《熱現像感光材料の評価》

(露光及び熱現像処理) 上記作製した各試料を、633 nm にピークを持つ干渉フィルターを介し、発光時間 10⁻³ 秒のキセノンフラッシュ光で露光した。その後、ヒートドラムを用いて、115°C で 15 秒の熱現像処理を施した。

【0153】(感度、カブリ濃度及び γ 値の測定) 実施 50

例 1 に記載の方法と同様にして濃度測定を行った後、特性曲線を作成し、同様の方法で、感度及びカブリ濃度を算出した。感度は、濃度 3.0 を得るに要する露光量の逆数を感度として定義し、試料 2-1 の感度を 100 とした相対感度で表示した。また、γ 値は、特性曲線における濃度点 0.1 と 1.5 を結ぶ直線の傾き (tan θ) を γ 値とした。

【0154】（保存安定性、画像保存性及び銀色調の評価）実施例1に記載の方法と同様にして、保存安定性、画像保存性及び銀色調の評価を行った。

【0155】以上により得られた各評価結果を同じく表2に示す。表2より明らかなように、本発明の各試料は、十分な感度を有し、ガンマが高く良好な硬調性を示し、かつカブリ濃度が低く、更に保存安定性、画像保存性及び銀色調に優れていることが判る。

【0156】

【発明の効果】本発明により、高感度でカブリが低く、保存安定性、画像保存性が良好で、かつ銀色調に優れた熱現像写真感光材料及びその画像形成方法を提供することができた。特に、経時保存下でカブリ濃度が上昇したりすることがないレーザーイメージャー用の熱現像写真感光材料の提供、及び優れた硬調性を有し、高感度でカブリ濃度が低く、かつ保存安定性、画像安定性、銀色調に優れたイメージセッター出力フィルム用の熱現像写真感光材料を提供することができた。